

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. September 2005 (15.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/085362 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09B 31/02**,
A61K 7/13

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/014189

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Dezember 2004 (13.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 010 999.0 6. März 2004 (06.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **WELLA AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GÖTTEL, Otto**
[DE/CH]; Route du Roule 6, CH-1723 Marly (CH).
HAYOZ, André [CH/CH]; Quartier de l'Etoile, CH-1724
Senèdes (CH). **BRAUN, Hans-Jürgen** [DE/CH]; Kappel-
acker 19, CH-3182 Ueberstorf (CH).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **WELLA AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

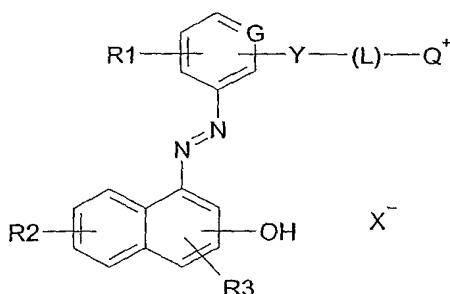
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CATIONIC NAPHTHYLDIAZO DYES AND AGENTS CONTAINING SAID DYES USED TO COLOUR KERATIN
FIBRES

(54) Bezeichnung: KATIONISCHE NAPHTHYLDIAZOFARBSTOFFE SOWIE DIESE FARBSTOFFE ENTHALTENDE MIT-
TEL ZUR FÄRBUNG VON KERATINFASERN



(57) Abstract: The invention relates to cationic naphthyl diazo
dyes of general formula (I), and colouring agents containing said
dyes, for colouring keratin fibres.

(57) Zusammenfassung: Kationische Naphthyl diazofarbstoffe
der allgemeinen Formel (I), sowie diese Farbstoffe enthaltende
Färbemittel für Keratinfasern.

WO 2005/085362 A1

B e s c h r e i b u n g

Kationische Naphthyldiazofarbstoffe sowie diese Farbstoffe enthaltende Mittel zur Färbung von Keratinfasern

Die vorliegende Erfindung betrifft neue direktziehende Farbstoffe zur Herstellung von nicht-oxidativen Färbemitteln für Keratinfasern, wie zum Beispiel Haare, Seide oder Wolle.

Die Färbung von Haaren ist in der heutigen Zeit den unterschiedlichsten Trends unterworfen. Während früher Haare vor allem gefärbt wurden, um Grauanteile langandauernd zu überdecken, besteht heute immer mehr das Verlangen nach der Integration der Haarfarbe in die aktuelle Mode sowie als Ausdruck der Persönlichkeit.

Zur Färbung von Haaren stehen nach wie vor zwei Methoden zur Verfügung. Einerseits ist dies die oxidative Haarfärbung, die zu sehr dauerhaften Färbeergebnissen führt; andererseits sind dies nicht-oxidative Tönungen, die in der Regel schonender als oxidative Färbungen aber auch weniger haltbar sind. Derartige nicht-oxidative Färbemittel sind insbesondere dann von Vorteil, wenn der Verbraucher in kürzeren Abständen die Farbnuance ändern will und gleichzeitig eine Beeinträchtigung der Haarqualität durch die häufige Einwirkung von Oxidationsmitteln vermeiden möchten; da nicht-oxidative („direktziehende“) Färbemittel unter sehr schonenden Bedingungen appliziert werden können. Da sich bei Tönungen mit jedem Waschvorgang die Färbungen graduell abschwächen können, überdauern je nach verwendetem Produkt und Haartyp solche Färbungen normalerweise maximal 10 bis 15 Haarwäschen. Häufig nutzen Kunden gerade diese

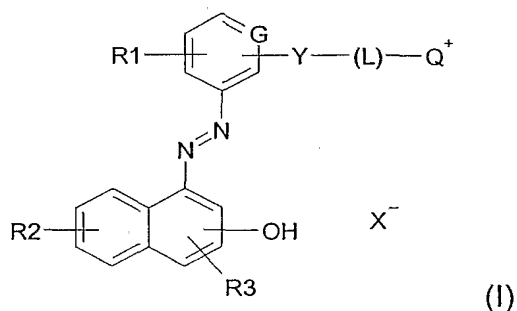
Eigenschaften dazu, anschließend neue Nuancen aufzutragen um ein anderes Farbergebnis zu erhalten. Bei beiden Färbemethoden, der oxidativen wie der nicht-oxidativen, ist die Erzielung einer hohen Farbdichte auf den Haaren bei nur geringer Hautanfärbung besonders erwünscht.

Für die Verwendung in Tönungsmitteln haben sich kationische Farbstoffe mit Arylazogruppen oder Heteroarylazogruppen sowie Anthrachinone oder Naphthochinone als besonders geeignet erwiesen, wobei die kationische Gruppe sowohl delokalisiert als auch lokalisiert sein kann. In diesem Zusammenhang seien zum Beispiel die weit verbreiteten "Arianor®-Farbstoffe" genannt, die nicht nur gute färberische Eigenschaften aufweisen, sondern auch eine sehr geringe Hautanfärbung ergeben. Die "Arianor®-Farbstoffe" bestehen überwiegend aus kationischen Azofarbstoffen, lediglich der blaue Farbstoff ("Arianor® Steel-Blue") ist ein Naphthochinonderivat. Besonders problematisch ist bei diesen "Arianor®-Farbstoffen", dass sich die Farbstoffe bisweilen unterschiedlich schnell auswaschen, wodurch sich infolge des stärkeren Auswaschens eines oder mehrerer Farbstoffe der Farbton unkontrolliert verändern kann.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, dass bestimmte kationische Naphthyl Diazofarbstoffe in hervorragender Weise zur *semipermanenten* Färbung von Haaren geeignet sind. Weiterhin zeichnen sich diese Farbstoffe durch ihre Kompatibilität zu den Arianor®-Farbstoffen aus und können diese in idealer Weise bezüglich des Farbenspektrums ergänzen. Ebenfalls verfügen die erfindungsgemäßen Farbstoffe über ein sehr gleichmäßiges Aufziehverhalten und eine außerordentliche Deckkraft, so dass sie zur Erzielung von besonderen modischen Effekten alleine oder aber in den Fällen, in denen natürliche

Nuancen erzielt werden sollen, in Kombination mit weiteren Farbstoffen der Formel (I) oder mit auf dem Markt verfügbaren direktziehenden Haarfarbstoffen verwendet werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher kationische Naphthyldiazofarbstoffe der allgemeinen Formel (I),



worin

R1 ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine geradkettige oder verzweigte (C1-C4)-Alkylgruppe, eine geradkettige oder verzweigte (C1-C4)-Alkoxygruppe, eine Phenylgruppe oder eine (C2-C4)-Hydroxyalkylgruppe darstellt;

R2 und **R3** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Hydroxygruppe, eine Aminogruppe, eine Acetylaminogruppe, eine (C1-C6)-Alkoxygruppe, eine (C2-C4)-Hydroxyalkoxygruppe, eine (C3-C6)-Di- oder Polyhydroxyalkoxygruppe, eine -COOR-Gruppe, eine -NRR'-Gruppe oder eine -CONRR'-Gruppe darstellen, wobei **R** und **R'** gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine geradkettige oder verzweigte (C1-C6)-Alkylgruppe oder eine Hydroxyethylgruppe darstellen, beziehungsweise **R** und **R'** gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Heterozyklus mit mindestens vier Ringgliedern (vorzugsweise einen 4- bis 6-gliedrigen Ring) bilden, der gegebenenfalls weitere Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel enthalten kann, wobei **R** und **R'**

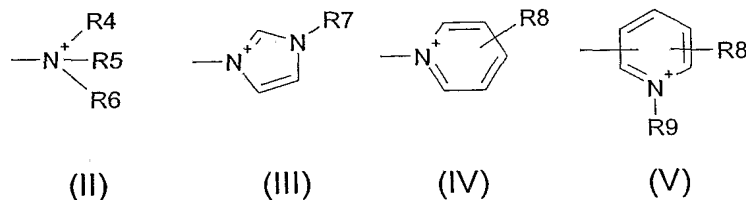
sowie der zuvor beschriebene Heterozyklus mit einer Alkylgruppe, einer Alkoxygruppe, einer Hydroxyalkylgruppe oder einer Aminoalkylgruppe substituiert sein können;

G ein Stickstoffatom oder eine Methingruppe (CH) darstellt;

Y ein Sauerstoffatom oder eine N-(C1-C4)-Alkylgruppe darstellt;

L eine Brückengruppe darstellt und für eine geradkettige oder verzweigte (C1-C14)-Alkylengruppe, die gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel unterbrochen sein kann, steht, wobei die Brückengruppe gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxygruppen, Monohydroxy-(C2-C6)-alkylgruppen, Polyhydroxy-(C2-C6)-alkylgruppen oder (C1-C6)-Alkoxygruppen substituiert ist;

Q⁺ steht für eine gesättigte kationische Gruppe der Formel (II) oder eine ungesättigte kationische Gruppe der Formeln (III) bis (V),



in denen

R4 bis **R6** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte (C1-C6)-Alkylgruppe, eine (C2-C4)-Hydroxyalkylgruppe, eine (C3-C6)-Dihydroxyalkylgruppe, eine (C3-C6)-Polyhydroxyalkylgruppe oder eine (C1-C6)-Alkoxy-(C1-C4)-alkylgruppe darstellen, wobei zwei der Gruppen R4 bis R6 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Heterozyklus bilden, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome wie ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder ein Stickstoffatom unterbrochen sein kann und gegebenenfalls weitere Substituenten, wie beispielsweise ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe,

eine Aminogruppe, eine geradkettige oder verzweigte (C1-C6)-Alkylgruppe, eine (C1-C6)-Alkoxygruppe, eine (C1-C6)-Alkoxy-(C1-C4)-alkylgruppe oder eine Hydroxyethylgruppe aufweisen kann;

R7 eine geradkettige oder verzweigte (C1-C8)-Alkylgruppe, eine Allylgruppe, eine Vinylgruppe, eine Hydroxyethylgruppe oder eine Benzylgruppe darstellt;

R8 ein Wasserstoffatom, eine geradkettige oder verzweigte (C1-C9)-Alkylgruppe, eine Aminogruppe, eine Di-(C1-C6)-alkylaminogruppe oder eine Pyrrolidinogruppe darstellt;

R9 eine geradkettige oder verzweigte (C1-C8)-Alkylgruppe, eine Allylgruppe, eine Vinylgruppe, eine Hydroxyethylgruppe, eine Dihydroxypropylgruppe oder eine Benzylgruppe darstellt; und

X für ein Anion, vorzugsweise ein Chloridanion, Bromidanion, Jodidanion, Alkylsulfatanion, Arylsulfonatanion, Hydrogensulfatanion, Sulfatanion, Phosphatanion, Acetatanion oder Tartratanion, steht.

Bevorzugt sind Farbstoffe der Formel (I), in denen

R1 ein Wasserstoffatom, ein Chloratom oder eine Methylgruppe darstellt,

R2 und **R3** gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Hydroxygruppe, eine Methoxygruppe, eine -NRR'-Gruppe oder eine -CONRR'-Gruppe darstellen, wobei **R** und **R'** gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder eine Hydroxyethylgruppe darstellen, oder aber **R** und **R'** gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Heterozyklus mit fünf oder sechs Ringgliedern bilden –beispielsweise eine Pyrrolidinogruppe, eine 3-Hydroxy-pyrrolidinogruppe, eine 2-Methoxymethyl-pyrrolidinogruppe, eine 2,5-Bis-(methoxymethyl)-pyrrolidinogruppe, eine Piperidinogruppe, eine 3-Hydroxy-piperidinogruppe, eine 4-Hydroxy-piperidinogruppe, eine 4-Methyl-piperidinogruppe, eine 2,3- oder 2,6-

Dimethyl-piperidinogruppe, eine 2-Ethyl-piperidinogruppe, eine 4-Benzyl-piperidinogruppe, eine Morpholinogruppe, eine N-Methyl-piperazinogruppe oder eine 1-(2-Hydroxyethyl)-piperazinogruppe-;

G für ein Stickstoffatom oder eine Methingruppe (CH) steht;

Y gleich Sauerstoff oder einer N-Methylgruppe ist;

L für eine geradkettige (C2-C4)-Brückengruppe steht;

Q⁺ eine gesättigte kationische Gruppe der Formel (II) oder eine ungesättigte kationische Gruppe der Formel (III) bis (V) darstellt, wobei die Restgruppen **R4** bis **R6** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander eine geradkettige (C1-C3)-Alkylgruppe, eine Hydroxyethylgruppe oder eine Methoxyethylgruppe darstellen, oder aber zwei der Gruppen **R4** bis **R6** gemeinsam mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind einen fünfgliedrigen oder sechsgliedrigen Heterozyklus bilden, beispielsweise eine Pyrrolidinogruppe, eine 3-Hydroxypyrrolidinogruppe, eine 2-Methoxymethyl-pyrrolidinogruppe, eine 2,5-Bis-(methoxymethyl)-pyrrolidinogruppe, eine Piperidinogruppe, eine 3-Hydroxy-piperidinogruppe, eine 4-Hydroxy-piperidinogruppe, eine 2-Methyl-piperidinogruppe, eine 3-Methyl-piperidinogruppe, eine 4-Methyl-piperidinogruppe, eine 2,6-Dimethyl-piperidinogruppe, eine 2-Ethyl-piperidinogruppe, eine 4-Benzyl-piperidinogruppe, eine Morpholinogruppe, eine N-Methyl-piperazinogruppe oder eine 1-(2-Hydroxyethyl)-piperazinogruppe;

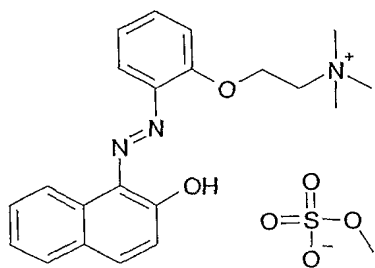
R7 eine Methylgruppe oder eine Hydroxyethylgruppe darstellt;

R8 ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine Dimethylaminogruppe oder eine Pyrrolidinogruppe darstellt;

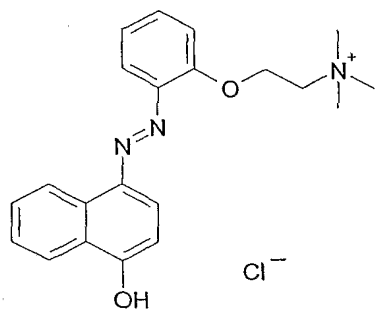
R9 gleich einer Methylgruppe, einer Ethylgruppe oder einer Hydroxyethylgruppe ist und

X⁻ gleich einem Chloridanion, einem Bromidanion oder einem Methylsulfatanion ist.

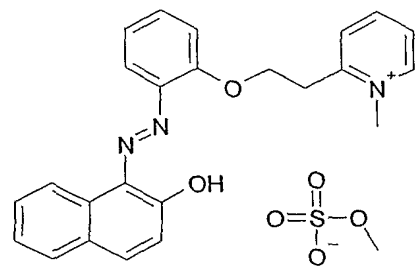
Besonders bevorzugte Farbstoffe der Formel (I) sind



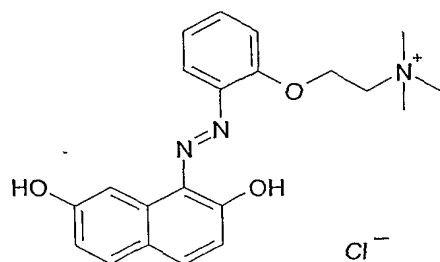
2-{2-[(2-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]phenoxy}-N,N,N-trimethylethanaminium-methylsulfat (1)



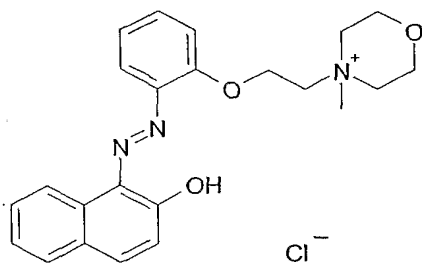
2-{2-[(4-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]phenoxy}-N,N,N-trimethylethanaminium-chlorid (2)



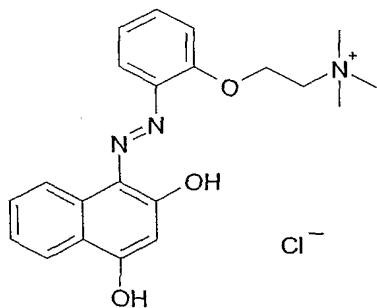
2-(2-{2-[(2-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]phenoxy}ethyl)-1-methylpyridinium-methylsulfat (3)



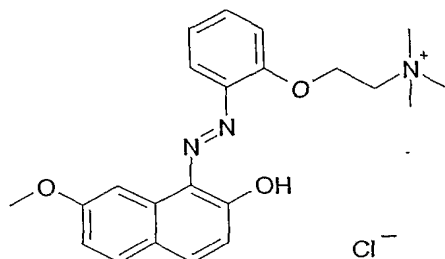
2-{2-[(2,7-Dihydroxy-1-naphthyl)diazenyl]phenoxy}-N,N,N-trimethylethanaminium-chlorid (4)



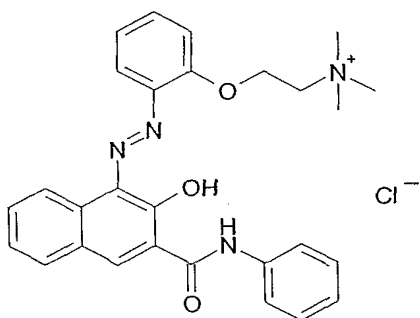
4-(2-{2-[(2-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]phenoxy}ethyl)-4-methyl-morpholin-4-ium-chlorid (5)



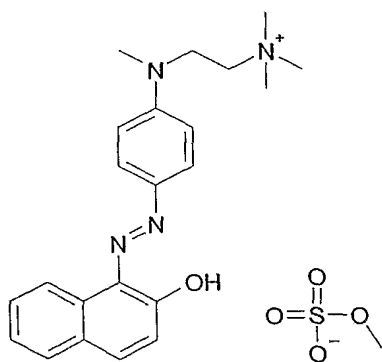
2-({2-[(2,4-Dihydroxy-1-naphthalenyl)diazenyl]-phenyl}oxy)-N,N,N-trimethylethanaminium-chlorid (6)



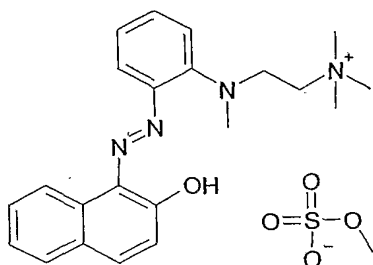
2-[(2-[(2-Hydroxy-7-(methyloxy)-1-naphthalenyl]diazenyl]phenyl)oxy]-
N,N,N-trimethylethanaminium-chlorid (7)



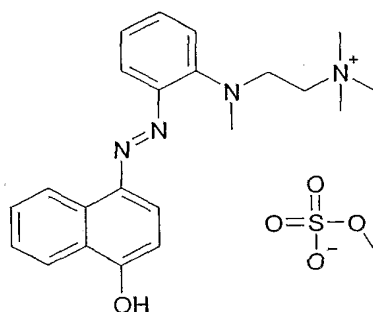
2-[(2-[(2-Hydroxy-3-[(phenylamino)carbonyl]-1-naphthalenyl]diazenyl)phenyl]oxy]-
N,N,N-trimethylethanaminium-chlorid (8)



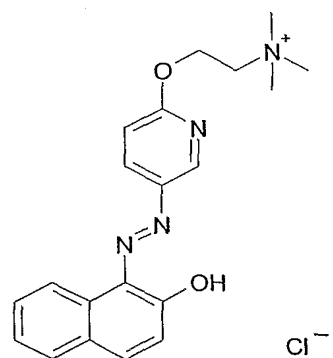
2-[4-[(2-Hydroxy-1-naphthalenyl]diazenyl]phenyl)-(methyl)amino]-N,N,N-
trimethylethanaminium-methylsulfat (9)



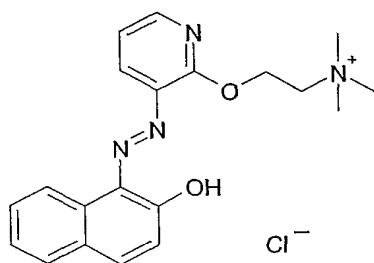
2-[[2-[(2-Hydroxy-1-naphthalenyl)diazenyl]-phenyl](methyl)amino]-N,N,N-trimethylethanaminium-methylsulfat (**10**)



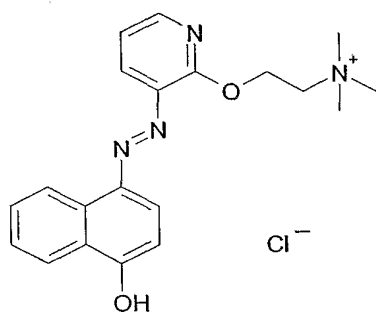
2-[[2-[(4-Hydroxy-1-naphthalenyl)diazenyl]-phenyl](methyl)amino]-N,N,N-trimethylethanaminium-methylsulfat (**11**)



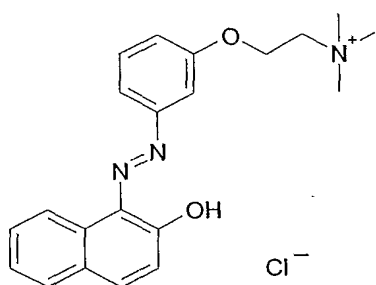
2-({5-[(2-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]-2-pyridinyl}oxy)-N,N,N-trimethylethanaminium-chlorid (**12**)



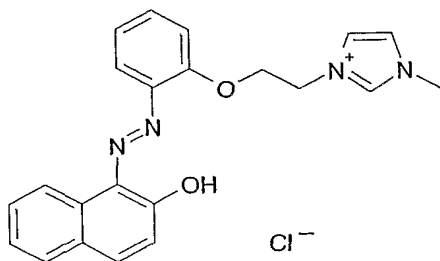
2-({3-[(2-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]-2-pyridinyl}oxy)-N,N,N-trimethylethanaminium-chlorid (**13**)



2-({3-[(4-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]-2-pyridinyl}oxy)-N,N,N-trimethylethanaminium-chlorid (**14**)



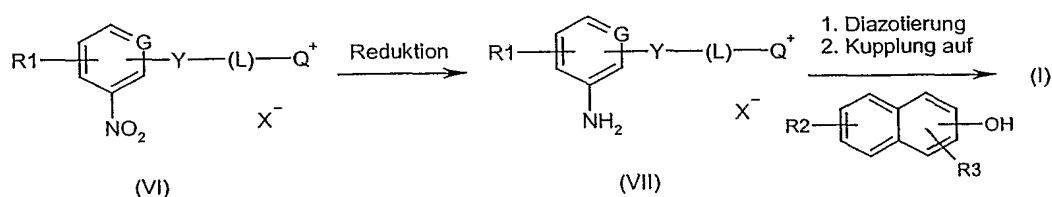
2-{3-[(2-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]phenoxy}-N,N,N-trimethylethanaminium-chlorid (**15**)



3-(2-((2-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl)phenoxy)ethyl-1-methyl-1H-imidazol-3-ium chlorid (**16**)

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der Formel (I) werden vorzugsweise nach Schema 1 hergestellt, wobei als Ausgangsverbindungen insbesondere kationische Nitroaromaten der allgemeinen Formel (VI), wie sie beispielsweise in der Patentschrift DE-A 2017497 beschrieben werden, verwendet werden. Nach der Reduktion der Nitroverbindungen, beispielsweise mittels katalytischer Hydrierung, erhält man die Amine der Formel (VII), die nach Standardmethoden, vorzugsweise in Wasser, diazotiert und auf die entsprechenden 1- oder 2-Naphtholderivate gekuppelt werden.

Schema 1



Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der Formel (I) eignen sich hervorragend für den Einsatz in Färbemitteln für Keratinfasern, insbesondere Haare.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher Färbemittel für Keratinfasern, enthaltend mindestens einen kationischen Naphthyldiazofarbstoff der allgemeinen Formel (I).

Diese Färbemittel enthalten die kationischen Naphthyldiazofarbstoffe der allgemeinen Formel (I) in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 6 Gewichtsprozent.

Neben den Farbstoffen der Formel (I) kann das Färbemittel weitere Farbstoffe, insbesondere 3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzen-aminiumchlorid, 3-[(3-Methyl-5-hydroxy-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo]-trimethylammonio-benzol-chlorid (C.I. 12719; Basic Yellow 57), 8-[(4-Aminophenyl)azo]-7-hydroxy-N,N,N-trimethyl-2-naphthalinaminium-chlorid (C.I. 12250; Basic Brown 16), 8-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-hydroxy-N,N,N-trimethyl-2-naphthalinaminium-chlorid (C.I. 12251; Basic Brown 17), 8-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-hydroxy-N,N,N-trimethyl-2-naphthalinaminium-chlorid (C.I. 12251:1; Basic Red 118), 7-Hydroxy-N,N,N-trimethyl-8-[[2-(methoxy)phenyl]-azo]-2-naphthalinaminium-chlorid (C.I. 12245; Basic Red 76), 3-((4-Amino-6-bromo-5,8-dihydro-1-hydroxy-8-imino-5-oxo-2-naphthalenyl)amino)-N,N,N-trimethyl-benzolamoniumchlorid (C.I. 56059; Basic Blue 99) und N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]-amino]-N-propyl-1-propanaminium-bromid, enthalten.

Zur Erweiterung der Farbpalette kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich weitere natürliche oder synthetische nicht-oxidative Farbstoffe enthalten. Als natürliche Farbstoffe können Pflanzenfarbstoffe wie zum Beispiel Henna oder Indigo genannt werden, während als synthetische

nicht-oxidative Farbstoffe beispielsweise andere kationische Farbstoffe welche nicht unter die zuvor genannte Formel (I) fallen, Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe oder Chinonfarbstoffe genannt werden. Als weitere natürliche oder synthetische nicht-oxidative Farbstoffe können insbesondere die nachfolgend genannten direktziehenden Farbstoffe eingesetzt werden:

9-(Dimethylamino)-benzo[a]phenoxazin-7-ium-chlorid (C.I. 51175; Basic Blue 6), Di[4-(diethylamino)phenyl][4-(ethylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (C.I. 42595; Basic Blue 7), 3,7-Di(dimethylamino)phenothiazin-5-ium-chlorid (C.I. 52015; Basic Blue 9), Di[4-(dimethylamino)phenyl]-[4-(phenyl-amino)naphthyl]carbenium-chlorid (C.I. 44045; Basic Blue 26), 2-[(4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)amino)-phenyl)azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-methylsulfat (C.I. 11154; Basic Blue 41), 2,8-Dimethyl-7-(dimethylamino)-3-imino-3H-phenoxazin-monohydrochlorid (Basic Blue 151), 7-(Dimethylamino)-3-imino-2-methoxy-3H-phenoxazin-monohydrochlorid (Basic Blue 124), Bis[4-(dimethylamino)-phenyl]-[4-(methylamino)phenyl]carbenium-chlorid (C.I. 42535; Basic Violet 1), 4-[(4-Amino-3-methylphenyl)(4-imino-3-methyl-2,5-cyclohexadien-1-ylidene)methyl]-2-methylbenzenamin-hydrochlorid (C.I. 42520, Basic Violet 2), Tris[4-(dimethylamino)phenyl]-carbenium-chlorid (C.I. 42555; Basic Violet 3), 2-[3,6-(Diethylamino)-dibenzopyranium-9-yl]-benzoesäure-chlorid (C.I. 45170; Basic Violet 10), Di(4-aminophenyl)-(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (C.I. 42510; Basic Violet 14), 1,3-Bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methylbenzol (C.I. 21010; Basic Brown 4), 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenylphenazinium-chlorid (C.I. 50240; Basic Red 2), 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (C.I. 11055; Basic Red 22), 3(oder5)-[[4-[Benzyl-methylamino]phenyl]azo]-1,2-(oder1,4)-dimethyl-1,2,4-triazolium-bromid (C.I. Basic Red 46), 2-[[4-(Dimethylamino)phenyl]azo]-1,3-dimethyl-1H-

imidazol-3-ium-chlorid (Basic Red 51), 5-[[4-(Dimethylamino)phenyl]azo]-1,2-dimethyl-1H-pyrazol-2-ium-chlorid, 1,3-Dimethyl-2-[[4-(methylamino)phenyl]azo]-1H-imidazol-3-ium-chlorid (Basic Red 109), 2-[[4-Amino-phenyl]azo]-1,3-dimethyl-1H-imidazol-3-ium-chlorid, 4-[[4-(Dimethylamino)phenyl]azo]-1-methylpyridinium-chlorid, N,N-Dimethyl-4-[(E)-(1-oxido-4-pyridinyl)diazenyl]anilin oder 4-((4-(Dimethylamino)phenyl)azo)-pyridin-N-oxid, 2-[2-((2,4-Dimethoxyphenyl)amino)ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-chlorid (C.I. 48055; Basic Yellow 11), 1-Methyl-4-[[methyl(phenyl)hydrazono]methyl]pyridinium-chlorid (Basic Yellow 87), 1-Methyl-4-[(E)-[methyl(4-methoxy-phenyl)hydrazono]methyl]pyridinium-chlorid, 1-Methyl-4-([methyl[4-methoxy-phenyl]hydrazono]methyl)pyridinium-methylsulfat (Basic Yellow 91) oder Bis[4-(diethylamino)phenyl]-phenyl-carbenium-hydrogensulfat (1:1) (C.I. 42040; Basic Green 1).

Obwohl die in dem erfindungsgemäßen Mittel enthaltenen Farbstoffe der Formel (I) kationischen Charakter besitzen, können diese je nach verwendeter Farbträgermasse in speziellen Fällen auch in Kombination mit anionischen („sauren“) Farbstoffen verwendet werden.

Der Gesamtgehalt an weiteren (insbesondere natürlichen und/oder synthetischen nicht-oxidativen) Farbstoffen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel beträgt etwa 0,01 bis 15 Gewichtsprozent, insbesondere etwa 0,1 bis 12 Gewichtsprozent.

Zur Erhöhung der Farbintensität können die in kosmetischen Systemen üblichen Carrier zugesetzt werden. Geeignete Verbindungen werden zum Beispiel in der DE-A 196 18 595 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Besonders geeignete Carrier sind zum Beispiel Benzylalkohol, Vanillin und Isovanillin.

Das erfindungsgemäße Mittel zur Färbung von Keratinfasern kann beispielsweise in Form einer Lösung, insbesondere als wäßrig-alkoholische Lösung, einer Creme, eines Geles oder einer Emulsion vorliegen. Als Lösungsmittel können neben Wasser beispielsweise niedere aliphatische einwertige oder mehrwertige Alkohole, deren Ester und Ether, oder aber Gemische dieser Lösungsmittel untereinander oder mit Wasser genannt werden. Der maximale Siedepunkt der vorgenannten geeigneten Lösungsmittel beträgt etwa 400 °C, wobei ein Siedepunkt von 20 °C bis 250 °C bevorzugt ist.

Ebenfalls ist es möglich, das erfindungsgemäße Mittel mit Hilfe eines Zerstäubers beziehungsweise anderer geeigneter Pumpvorrichtungen oder Sprühhvorrichtungen oder im Gemisch mit üblichen unter Druck verflüssigten Treibmitteln als Aerosolspray oder als Aerosolschaum aus einem Druckbehälter zu entnehmen.

Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Färbemittels beträgt etwa 2 bis 11, wobei ein pH-Wert von etwa 5 bis 9 besonders bevorzugt ist. Die Einstellung eines alkalischen pH-Wertes erfolgt vorzugsweise mit Ammoniak, es ist jedoch auch möglich, anstelle von Ammoniak organische Amine, wie zum Beispiel Monoethanolamin oder Triethanolamin zu verwenden. Für die Einstellung eines sauren pH-Wertes kann hingegen eine organische oder anorganische Säure, wie zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ascorbinsäure, Glycolsäure oder Milchsäure, verwendet werden.

Selbstverständlich kann das vorstehend beschriebene Färbemittel gegebenenfalls weitere für Färbemittel für Keratinfasern übliche Zusätze,

wie zum Beispiel Pflegestoffe, Netzmittel, Verdicker, Weichmacher, Konservierungsstoffe und Parfümöle sowie auch weitere, nachstehend aufgeführte Zusätze enthalten.

Weiterhin können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, amphoteren, nichtionogenen oder zwitterionischen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkylbetaine, α -Olefinsulfonate, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamine, oxethylierte Fettsäureester, Fettalkohol-polyglycoethersulfate, Alkylpolyglucoside, Verdickungsmittel wie höhere Fettalkohole, Stärke, Alginate, Bentonite, Cellulosederivate, Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren, wasserlösliche polymere Verdickungsmittel wie natürliche Gummiarten, Guargummi, Xanthangummi, Johannisbrotkernmehl, Pektin, Dextran, Agar-Agar, Amylose, Amylopektin, Dextrine, Tone oder vollsynthetische Hydrokolloide wie Polyvinylalkohol, außerdem Pflegestoffe wie Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure, wasserlösliche Polymere, Proteinderivate, Provitamine, Vitamine, Pflanzenextrakte, Zucker und Betain, Hilfsstoffe wie Feuchthaltemittel, Elektrolyte, Antioxidantien, Fettamide, Sequestrierungsmittel, filmbildende Agentien und Konservierungsmittel, enthalten sein.

Das vorstehend beschriebene Färbemittel kann weiterhin natürliche oder synthetische Polymere beziehungsweise modifizierte Polymere natürlichen Ursprungs enthalten, wodurch gleichzeitig mit der Färbung eine Festigung der Keratinfaser erreicht wird. Solche Mittel werden im allgemeinen als Tönungsfestiger oder Farbfestiger bezeichnet. Von den für diesen Zweck in der Kosmetik bekannten synthetischen Polymeren seien beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat,

Polyvinylalkohol oder Polyacrylverbindungen wie Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure, Polyacrylnitril, Polyvinylacetate sowie Copolymerisate aus derartigen Verbindungen, wie zum Beispiel Polyvinylpyrrolidon-Vinylacetat, erwähnt; während als natürliche Polymere oder modifizierte natürliche Polymere beispielsweise Chitosan (deacetyliertes Chitin) oder Chitosanderivate, eingesetzt werden können.

Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Menge von etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent. Die vorgenannten Polymere können in dem erfindungsgemäßen Mittel in der für solche Mittel üblichen Menge, insbesondere in einer Menge von etwa 1 bis 5 Gewichtsprozent, verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Mittel zur Färbung von Keratinfasern eignet sich insbesondere zu Färbung von Haaren. Das erfindungsgemäße Färbemittel wird hierzu in üblicher Weise in einer für die Färbung der Haare ausreichenden Menge, im allgemeinen etwa 50 bis 150 Gramm, auf das Haar aufgetragen. Nach einer für die Haarfärbung ausreichenden Einwirkungszeit, die üblicherweise etwa 10 bis 45 Minuten bei 20 bis 50 °C, vorzugsweise etwa 15 bis 30 Minuten bei etwa 40 °C, beträgt, wird das Haar mit Wasser gespült, gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen und/oder mit der wäßrigen Lösung einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült und getrocknet.

Die Anwendung des Färbemittels mit zusätzlicher Festigung erfolgt in bekannter und üblicher Weise durch Befeuchten des Haares mit dem Festiger, Einlegen des Haares zur Frisur und anschließende Trocknung.

Mit dem erfindungsgemäßen Färbemittel lassen sich Nuancen sowohl im Naturtonbereich als auch im modischen Bereich (zum Beispiel hochmodische, leuchtende Nuancen) erzielen. Darüber hinaus ist es möglich, neben den erwähnten Tönen eine Reihe von brillanten Farbreflexen über den gesamten sichtbaren Farbbereich zu erzielen. Bedingt durch die sehr hohe Farbstärke der Farbstoffe und das gute Aufziehverhalten kann in hervorragender Weise der ursprüngliche Farbton der Faser überdeckt werden. Damit kann auch dem eingangs erwähnten Wunsch nach der Integration der Haarfarbe in die Mode sowie als Ausdruck der Persönlichkeit voll entsprochen werden. Die vorzüglichen Eigenschaften des neuen Färbemittels zeigen sich insbesondere auf durch Licht und Wetter geschädigtem oder auf dauergewellten Haaren. Hierbei zeichnen sich die erhaltenen Färbungen insbesondere auch durch ihre sehr gute Haltbarkeit und Auswaschbeständigkeit aus.

Die nachstehenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn auf die angeführten Beispiele zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung von 2-{2-[(2-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]-phenoxy}-N,N,N-trimethylethanaminium-methylsulfat

Stufe 1.1: Herstellung von 2-(2-Aminophenoxy)-N,N,N-trimethylethanaminium-methylsulfat

34 g (100 mmol) N,N,N-Trimethyl-2-(2-nitrophenoxy)ethanaminium-methylsulfat gemäß DE-A 20 17 497 werden in 300 ml Ethanol an 3,4 g Pd/C (10%ig) bei 9 bar Wasserstoffdruck hydriert. Nach 2 Stunden wird vom Katalysator abfiltriert und zur Trockne eingedampft. Man erhält ein farbloses Öl, das allmählich erstarrt.

Ausbeute: 31 g (100 % der Theorie)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ = 6,85 ppm (d, 1H); 6,70 ppm (m, 2H); 6,52 ppm (m, 1H); 4,82 ppm (s breit, 2H); 4,39 ppm (s breit, 2H); 3,79 ppm (s breit, 2H); 3,38 ppm (s, 3H); 3,19 ppm (s, 9H).

Stufe 1.2: Herstellung von 2-{2-[(2-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]-phenoxy}-N,N,N-trimethylethanaminium-methylsulfat

15,6 g (50 mmol) der Stufe 1.1 werden in 160 ml Wasser und 18,3 g einer 32%igen Salzsäurelösung gelöst und unter Kühlung im Eisbad mit 4,2 g (60 mmol) Natriumnitrit in 25 ml Wasser diazotiert, wobei die Temperatur 5 °C nicht überschreiten sollte. Es wird noch 1 Stunde lang weitergerührt und anschließend der Nitritüberschuß durch Zugabe von Sulfaminsäure zersetzt. Man gießt die Diazoniumsalzlösung unter Rühren in eine Lösung von 7,4 g (51 mmol) 2-Naphthol in 50 ml Isopropanol. Durch Zugabe einer gesättigten Natriumcarbonatlösung stellt man den pH-Wert auf 9 bis 10 ein, wobei Kupplung eintritt und ein dicker Farbstoffbrei entsteht. Es wird noch 30 Minuten lang weitergerührt und abgesaugt. Das Rohprodukt wird

anschließend in 300 ml 60 °C warmem Wasser aufgenommen, mit 2normaler Salzsäure neutralisiert, und nach Abkühlung erneut abgesaugt. Nach dem Trocknen erhält man 13 g (55 % der Theorie) rotes Produkt. ¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 8,51 (d, 1H); 8,08 (d, 1H); 7,91 (d, 1H); 7,73 (d, 1H); 7,58 (t, 1H); 7,43 (t, 1H); 7,37 (m, 2H); 7,22 (m, 1H); 6,80 (d, 1H); 4,72 (t, 2H); 3,96 (t, 2H); 3,32 ppm (s, 12H).

Beispiel 2: Herstellung von 2-{2-[(4-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]-phenoxy}-N,N,N-trimethylethanaminium-chlorid

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei anstelle von 2-Naphthol die gleiche Menge 1-Naphthol verwendet wird.

Ausbeute: 11,8 g (50 % der Theorie)

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 8,77 ppm (d, 1H); 8,22 ppm (dd, 1H); 7,86 ppm (d, 1H); 7,72 ppm (dd, 1H); 7,45 ppm (m, 1H); 7,26 ppm (m, 2H); 7,20 ppm (d, 1H); 7,08 ppm (m, 1H); 6,41 ppm (d, 1H); 4,60 ppm (t, 2H); 3,88 ppm (t, 2H); 3,28 ppm (s, 9H).

Beispiel 3: Herstellung von 2-(2-{2-[(2-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]-phenoxy}ethyl)-1-methylpyridinium-methylsulfat

Stufe 3.1: Herstellung von 2-[2-(2-Nitrophenoxy)ethyl]pyridin

7,05 g (50 mmol) 2-Fluor-nitrobenzol, 6,77 g (50 mmol) 2-(2-Hydroxyethyl)-pyridin und 16,62 g (50 mmol) Cäsiumcarbonat werden in 30 ml Dimethylformamid 7 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wird filtriert und das Filtrat fraktioniert destilliert. Das Lösungsmittel und nicht umgesetztes 2-Fluor-nitrobenzol destillieren unterhalb von 100 °C bei 8 bis 4 mbar. Das Produkt destilliert in einer

Kugelrohrdestille bei 170 bei 180 °C Ofentemperatur und einem Vakuum von 3 mbar.

Ausbeute: 8,7 g (71 % der Theorie).

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 8,50 ppm (d, 1H); 7,82 ppm (dd, 1H); 7,69 ppm (dt, 1H); 7,61 ppm (dt, 1H); 7,36 ppm (m, 2H); 7,22 ppm (t, 1H); 7,07 ppm (t, 1H); 4,53 ppm (t, 2H); 3,20 ppm (t, 2H).

Stufe 3.2: Herstellung von 1-Methyl-2-[2-(2-nitrophenoxy)ethyl]-pyridinium-methylsulfat

4,88 g (20 mmol) der Stufe 3.1 werden in 60 ml Essigsäureethylester gelöst und unter Rühren mit 2,78 g (20 mmol) Dimethylsulfat versetzt. Allmählich bildet sich ein farbloser Niederschlag. Man rührt noch 4 Stunden langen bei Raumtemperatur weiter, filtriert ab, wäscht mit wenig Essigsäureethylester nach und trocknet anschließend im Vakuum bei 40 °C.

Ausbeute: 6 g (81 % der Theorie) farbloses Produkt

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 9,06 ppm (d, 1H); 8,55 ppm (dt, 1H); 8,12 ppm (d, 1H); 8,02 ppm (dt, 1H); 7,71 ppm (dd, 1H); 7,69 ppm (dt, 1H); 7,42 ppm (d, 1H); 7,15 ppm (dt, 1H); 4,65 ppm (t, 2H); 4,37 ppm (s, 3H); 3,65 ppm (t, 2H); 3,37 ppm (s, 3H).

Stufe 3.3: Herstellung von 2-[2-(2-Aminophenoxy)ethyl]-1-methyl-pyridinium-methylsulfat

3,7 g (10 mmol) der Stufe 3.2 werden in 25 ml Wasser an 0,3 g Pd/C (10%ig) bei 9 bar Wasserstoffdruck hydriert. Nach 2 Stunden wird vom Katalysator abfiltriert und die erhaltene Lösung direkt weiter umgesetzt.

Stufe 3.4: Herstellung von 2-(2-{2-[(2-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]-phenoxy}-ethyl)-1-methylpyridinium-methylsulfat

Die Lösung aus Stufe 3.3 (10 mmol) wird mit 2,9 g einer 32%igen Salzsäurelösung versetzt. Anschließend werden im Eisbad 0,7 g (10 mmol) Natriumnitrit, gelöst in 5 ml Wasser, innerhalb von 10 Minuten zugetropft, wobei die Temperatur 5 °C nicht übersteigen sollte. Man rührt noch 1 Stunde lang im Eisbad weiter und zersetzt dann nicht umgesetztes Nitrit durch Zugabe von Sulfaminsäure. Diese Lösung gibt man zu einer Lösung aus 1,45 g 2-Naphthol (10 mmol) in 15 ml Wasser, 15 ml Isopropanol und 3,4 g einer 30%igen Natronlauge. Die Azokupplung findet spontan statt, wobei ein dicker roter Brei entsteht. Man läßt noch 1 Stunde lang weiterrühren und saugt ab. Der erhaltene Farbstoff wird bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,65 g (95 % der Theorie) dunkelrotes Produkt

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 8,51 ppm (m, 1H); 8,49 ppm (d, 1H); 8,04 ppm (d, 1H); 7,92 ppm (d, 1H); 7,70 ppm (m, 2H); 7,56 ppm (m, 2H); 7,47 ppm (t, 1H); 7,29 ppm (m, 2H); 7,23 ppm (m, 1H); 7,12 ppm (m, 1H); 6,84 ppm (d, 1H); 4,56 ppm (t, 2H); 3,33 ppm (t, Signalüberlagerung mit Wasser, 2H).

Beispiel 4: Herstellung von 2-{2-[(2,7-Dihydroxy-1-naphthyl)diazenyl]-phenoxy}-N,N,N-trimethylethanaminium-chlorid

Man verfährt wie in Synthesebeispiel 1 beschrieben, wobei anstelle von 2-Naphthol 8,0 g (50 mmol) 2,7-Dihydroxynaphthalin verwendet werden.

Ausbeute: 16,10 g (80 % der Theorie) dunkelrotes Produkt

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 10,12 ppm (s, 1H); 8,00 ppm (d, 1H); 7,81 ppm (d, 1H); 7,80 ppm (d, 1H); 7,56 ppm (d, 1H); 7,32 ppm (m, 2H); 7,22 ppm

(t, 1H); 6,91 ppm (dd, 1H); 6,53 ppm (d, 1H); 4,70 ppm (t, 2H); 3,95 ppm (t, 2H); 3,37 ppm (s, 9H).

Beispiel 5: Herstellung von 4-(2-{2-[(2-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]-phenoxy}ethyl)-4-methylmorpholin-4-ium-chlorid

Stufe 5.1: Herstellung von 4-[2-(2-Nitrophenoxy)ethyl]morpholin

In Analogie zur WO 00/59883, Beispiel 1, werden 14,11 g (100 mmol) 2-Fluornitrobenzol, 14,45 g (100 mmol) Morpholinoethanol, 35,8 g (100 mmol) Cäsiumcarbonat und 100 ml Dimethylformamid 7 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert, zieht das Dimethylformamid am Rotationsverdampfer ab und destilliert anschließend den Rückstand im Kugelrohrföfen bei 4 mbar und 160 bis 170 °C Ofentemperatur.

Ausbeute: 17,8 g (70,6 % der Theorie) gelbliches Öl

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 7,85 ppm (d, 1H); 7,64 ppm (t, 1H); 7,38 ppm (d, 1H); 7,11 ppm (t, 1H); 4,27 ppm (t, 2H); 3,55 ppm (m, 4H); 2,70 ppm (t, 2H).

Stufe 5.2: Herstellung von 4-Methyl-4-[2-(2-nitrophenoxy)ethyl]-morpholin-4-ium-methylsulfat

2,52 g (10 mmol) Stufe 5.1 werden in 30 ml Essigsäureethylester gelöst, mit 1,4 g (11 mmol) Dimethylsulfat versetzt und bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Niederschlag entsteht. Man filtriert nach 4 Stunden ab und wäscht mit wenig Essigester nach. Nach dem Trocknen bei 40 °C im Vakuum erhält man 2,3 g (61 % der Theorie) eines beigefarbenen, leicht klebrigen Produktes.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 7,94 ppm (dd, 1H); 7,73 ppm (dt, 1H); 7,42 ppm (d, 1H); 7,20 ppm (dt, 1H); 4,69 ppm (t, 2H); 4,02 ppm (t, 2H); 3,96 ppm (m, 4H); 3,55 ppm (m, 4H); 3,38 ppm (s, 3H); 3,30 ppm (s, 3H).

Stufe 5.3: Herstellung von 4-[2-(2-Aminophenoxy)ethyl]-4-methylmorpholin-4-ium-methylsulfat

2,08 g (5,5 mmol) der Verbindung aus Stufe 5.2 werden in 80 ml Ethanol gelöst und an 0,25 g Pd/C (10%ig) bei 9 bar Wasserstoffdruck hydriert. Nach 2 Stunden wird vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Man erhält 1,9 g (99 % der Theorie) farbloses Öl, das ohne weitere Reinigung umgesetzt wird.

Stufe 5.4: Herstellung von 4-(2-{2-[(2-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]-phenoxy}ethyl)-4-methylmorpholin-4-ium-chlorid

1,5 g (4,3 mmol) der Verbindung aus Stufe 5.3 werden in 30 ml Wasser und 1,3 g einer 32%igen Salzsäurelösung gelöst. Bei 0 bis 5 °C werden 0,31 g (4,5 mmol) Natriumnitrit in 3 ml Wasser zugetropft, so dass die Temperatur 5 °C nicht überschreitet. Nach 1 Stunde Nachrühren im Eisbad und Zersetzen des Nitritüberschusses mit Sulfaminsäure gießt man unter Rühren in eine Lösung von 0,65 g (4,3 mmol) 2-Naphthol in 8 ml Isopropanol. Man gibt zu dieser Mischung eine gesättigte Natriumcarbonatlösung bis der pH-Wert auf 9 eingestellt ist. Man läßt noch 30 Minuten weiterrühren, neutralisiert anschließend mit verdünnter Salzsäure und saugt ab. Das so erhaltene Rohprodukt wird 15 Minuten bei Raumtemperatur in 20 ml 2normaler Salzsäure suspendiert, abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 1,75 g (95 % der Theorie) roter Farbstoff

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 8,50 ppm (d, 1H); 8,11 ppm (d, 1H); 7,96 ppm (d, 1H); 7,76 ppm (d, 1H); 7,61 ppm (t, 1H); 7,49 ppm (t, 1H); 7,34 ppm (m,

1H); 7,22 ppm (t, 2H); 6,82 ppm (d, 1H); 4,75 ppm (t, 2H); 4,11 ppm (t, 2H); 4,01 ppm (m, 4H); 3,69 ppm (m, 4H); 3,43 ppm (s, 3H).

Beispiel 6: Herstellung von 2-({2-[(2,4-Dihydroxy-1-naphthalenyl)-diazenyl]-phenyl}oxy)-N,N,N-trimethylethanaminium-chlorid

1,56 g (5 mmol) der Verbindung aus Stufe 1.1 werden in 20 ml Wasser und 1,85 g Salzsäure (32%ig) gelöst und unter Kühlung im Eisbad mit 0,42 g (6 mmol) Natriumnitrit in 3 ml Wasser diazotiert, wobei die Temperatur 5 °C nicht überschreiten sollte. Es wird noch 1 Stunde lang weitergerührt und sodann der Nitritüberschuß durch Zugabe von Sulfaminsäure zersetzt. Man gießt die Diazoniumsalzlösung unter Rühren in eine Lösung von 0,8 g (5 mmol) 1,3-Dihydroxynaphthalin in 30 ml Isopropanol. Durch Zugabe einer gesättigten Natriumcarbonatlösung stellt man den pH-Wert auf 9 bis 10 ein, wobei Kupplung eintritt und ein dicker Farbstoffbrei entsteht. Es wird noch 30 Minuten lang weitergerührt und abgesaugt. Das Rohprodukt wird anschließend in 30 ml 60 °C warmem Wasser gelöst und mit Salzsäure (32%ig) auf pH 1 eingestellt, wobei der Farbstoff als Chlorid ausfällt. Man läßt abkühlen und saugt erneut ab. Nach dem Trocknen erhält man 18 g (89 % der Theorie) oranges Produkt.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 10,09 (s, 1H); 9,48 (s, 1H); 8,40 (d, 1H); 8,00 (d, 1H); 7,93 (d, 1H); 7,62 (t, 1H); 7,49 (t, 1H); 7,20 (m, 3H); 6,20 (s, 1H); 4,66 (t, 2H); 3,93 (t, 2H); 3,32 ppm (s, 9H).

Beispiel 7: Herstellung von 2-[(2-[(2-Hydroxy-7-(methoxy)-1-naphthalenyl]-diazenyl)phenyl]oxy]-N,N,N-trimethylethanaminium-chlorid

Das Diazoniumsalz wird nach der in Beispiel 6 beschriebenen Weise hergestellt und dann auf 0,87 g (5 mmol) 7-Methoxy-2-naphthol gekuppelt.

Ausbeute: 1,1 g (77 % der Theorie) roter Farbstoff

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 8,11 (d, 1H); 7,90 (d, 1H); 7,86 (d, 1H); 7,70 (d, 1H); 7,32 (m, 2H); 7,21 (t, 1H); 7,08 (dd, 1H); 6,65 (d, 1H); 4,71 (m, unstrukturiert, 2H); 3,95 (m, unstrukturiert, 2H); 3,33 (s, 9H); 3,31 ppm (s, 3H).

Beispiel 8: Herstellung von 2-[(2-[(2-Hydroxy-3-[(phenylamino)-carbonyl]-1-naphthalenyl]diazenyl)phenyl]oxy}-N,N,N-trimethylethanaminium- chlorid

Das Diazoniumsalz wird nach der in Beispiel 6 beschriebenen Weise hergestellt und dann auf 1,32 g (5 mmol) 3-Hydroxy-2-naphthoesäure-anilid gekuppelt.

Ausbeute: 1,3 g (51 % der Theorie) rot-violetter Farbstoff

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 8,89 (s, 1H); 8,53 (s, 1H); 8,19 (d, 1H); 8,01 (d, 1H); 7,92 (d, 1H); 7,86 (d, 1H); 7,74 (m, 3H); 7,52 (m, 1H); 7,38 (m, 4H); 7,15 (m, 2H); 4,77 (m, unstrukturiert, 2H); 4,07 (m, unstrukturiert, 2H);

Beispiel 9: Herstellung von 2-[[4-[(2-Hydroxy-1-naphthalenyl)-diazenyl]-phenyl]-(methyl)amino]-N,N,N-trimethylethanaminium-methylsulfat

Stufe 9.1: Herstellung von N,N,N'-Trimethyl-N'-(4-nitrophenyl)-1,2-ethandiamin

7,05 g (50 mmol) 4-Fluor-nitrobenzol und 8,17 g (80 mmol) N,N,N'-Trimethylethylendiamin werden in 50 ml Toluol gelöst, wobei ein leichter Temperaturanstieg zu verzeichnen ist. Nach Abklingen der Exothermie wird die Mischung 10 Stunden lang auf 80 °C erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der ölige Rückstand in 80 ml 3molarer ethanolischer Salzsäure aufgenommen. Beim Rühren im Eisbad setzt allmählich Kristallisation ein. Nach 1 Stunde wird der entstandene Kristallbrei abgesaugt, mit wenig eiskaltem Ethanol nachgewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Ausbeute: 11,0 g (85 % der Theorie) leuchtend gelbe Kristalle

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 8,06 (d, 2H); 6,94 (d, 2H); 3,93 (t, 2H); 3,24 (t, 2H); 3,10 (s, 3H); 2,78 ppm (s, 6H).

Zur Freisetzung der Base werden 10 g des zuvor beschriebenen Produkts in 50 ml Wasser gelöst, durch Zugabe von gesättigter Natriumcarbonatlösung auf pH 10 eingestellt und dreimal mit je 25 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und zur Trockne eingedampft.

Man erhält 8,0 g (93 % der Theorie) eines gelben Öls

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 8,02 (d, 2H); 6,74 (d, 2H); 3,55 (t, 2H); 3,06 (s, 3H); 2,40 (t, 2H); 2,18 ppm (s, 6H).

Stufe 9.2: Herstellung von N,N,N-Trimethyl-2-[methyl(4-nitrophenyl)amino]-ethanaminium-methylsulfat

8,0 g (36 mmol) der Verbindung aus Stufe 9.1 werden in 50 ml Acetonitril gelöst und unter Rühren innerhalb von 5 Minuten tropfenweise mit 4,55 g (36 mmol) Dimethylsulfat versetzt, wobei sich die Reaktionsmischung leicht erwärmt und sich das Produkt allmählich kristallin abscheidet. Man rührt 3 Stunden bei Raumtemperatur weiter und saugt anschließend ab. Nachwaschen mit wenig Acetonitril und Trocknen bei 40 °C im Vakuum ergeben 11,0 g (88 % der Theorie) gelbe Kristalle.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 8,10 (d, 2H); 6,90 (d, 2H); 3,97 (t, 2H); 3,52 (t, 2H); 3,39 (s, 3H); 3,17 (s, 9H); 3,14 ppm (s, 3H).

Stufe 9.3: Herstellung von 2-[(4-Aminophenyl)(methyl)amino]-N,N,N-trimethylethanaminium-methylsulfat

10 g (28,6 mmol) der Verbindung aus Stufe 9.2 werden in 80 ml Wasser gelöst und an 1 g Pd/C (10%ig) bei 9 bar Wasserstoffdruck hydriert. Nach 2 Stunden wird vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Man erhält 9,3 g (99,6 % der Theorie) eines braunen Öles.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 6,65 (d, 2H); 6,53 (d, 2H); 4,56 (s breit, 2H); 3,51 (m, unstrukturiert, 2H); 3,39 (s, 3H); 3,37 (m, unstrukturiert, 2H); 3,11 ppm (s, 9H).

Stufe 9.4: Herstellung von 2-[[4-[(2-Hydroxy-1-naphthalenyl)-diazenyl]phenyl]-(methyl)amino]-N,N,N-trimethylethanaminium-methylsulfat

1,6 g (5 mmol) der Verbindung aus Stufe 9.3 werden in 20 ml Wasser und 1,7 g Salzsäure (32%ig) gelöst und unter Rühren im Eisbad tropfenweise mit 0,35 g (5 mmol) Natriumnitrit in 2 ml Wasser versetzt. Man rührt im

Eisbad 30 Minuten lang weiter, versetzt mit einigen Tropfen 10%iger Sulfaminsäurelösung und gießt in eine Lösung von 0,72 g (5 mmol) 2-Naphthol in 8 ml Isopropanol. Anschließend erhöht man den pH-Wert durch Zugabe von gesättigter Natriumcarbonatlösung auf 9, wobei sich eine braune Lösung bildet. Man neutralisiert nach 30 Minuten durch Zugabe von 2normaler Salzsäure und dampft zur Isolierung des Farbstoffs zunächst am Rotationsverdampfer zur Trockne ein. Der Rückstand wird dann in 80 ml Methanol aufgenommen, die anorganischen Salze werden abfiltriert und die Lösung sodann auf ca. 10 ml Gesamtvolumen aufkonzentriert. Durch Zugabe von ca. 30 ml Isopropanol fällt der Farbstoff aus.

Ausbeute: 1,5 g (63 % der Theorie) rotbraunes Produkt

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ = 8,75 (d, 2H); 7,90 (m, 4H); 7,63 (t, 1H); 7,46 (t, 1H); 7,17 (d, 1H); 6,98 (d, 2H); 3,97 (t, 2H); 3,57 (t, 2H); 3,38 (s, 3H); 3,21 (s, 9H); 3,14 ppm (s, 3H).

Beispiel 10: Herstellung von 2-[[2-[(2-Hydroxy-1-naphthalenyl)-diazenyl]-phenyl](methyl)amino]-N,N,N-trimethylethanaminium methylsulfat

Stufe 10.1: Herstellung von N,N,N'-Trimethyl-N'-(2-nitrophenyl)-1,2-ethandiamin-hydrochlorid

7,05 g (50 mmol) 2-Fluor-nitrobenzol werden in 50 ml Toluol gelöst. Zu dieser Lösung tropft man unter Rühren innerhalb von 5 Minuten 8,20 g (80 mmol) N,N,N'-Trimethylethylendiamin, wobei eine Erwärmung der Reaktionsmischung auf ca. 40 °C eintritt. Nach dem Abklingen der Exothermie wird der Ansatz 10 Stunden lang auf 80 °C erhitzt. Anschließend kühlt man ab und zieht am Rotationsverdampfer das

Lösungsmittel ab. Man erhält einen öligen Rückstand, der mit 80 ml 3molarer ethanolischer Salzsäure versetzt und im Eisbad 1 Stunde lang gerührt wird. Dabei bildet sich allmählich ein oranger Niederschlag, der abgesaugt und mit wenig kaltem Ethanol nachgewaschen wird. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 40 °C erhält man 7 g (69 % der Theorie) eines orangefarbenen Pulvers.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 10,90 (s breit, 1H); 7,81 (dd, 1H); 7,57 (m, 1H); 7,42 (dd, 1H); 7,08 (dt, 1H); 3,57 (t, 2H); 3,24 (t, 2H); 2,75 (s, 6H); 2,72 ppm (s, 3H).

Stufe 10.2: Herstellung von N,N,N'-Trimethyl-N'-(2-nitrophenyl)-1,2-ethandiamin

6,50 g (25 mmol) der Verbindung aus Stufe 10.1 werden in 50 ml Wasser gelöst und mit gesättigter Natriumcarbonatlösung alkalisch eingestellt. Anschließend extrahiert man dreimal mit je 20 ml Essigester, trocknet die vereinigten Phasen über Magnesiumsulfat, dampft ein und erhält 5,3 g (95 % der Theorie) eines gelben Öls.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 7,71 (dd, 1H); 7,49 (t mit Feinaufspaltung, 1H); 7,24 (dd, 1H); 6,91 (t mit Feinaufspaltung, 1H); 3,19 (t, 2H); 2,78 (s, 3H); 2,40 (t, 2H); 2,11 ppm (s, 6H).

Stufe 10.3: Herstellung von N,N,N-Trimethyl-2-[methyl(2-nitrophenyl)amino]-ethanaminium methylsulfat

Man löst 5,0 g (22,4 mmol) des freien Amins aus Stufe 10.2 in 50 ml Acetonitril und gibt dazu unter Rühren innerhalb von 10 Minuten tropfenweise 2,83 g (22,4 mmol) Dimethylsulfat. Die Reaktionstemperatur steigt hierbei allmählich auf 45 °C an und es bildet sich ein Niederschlag. Nach 3stündigem Rühren filtriert man ab, wäscht mit wenig Acetonitril nach und trocknet bei 40 °C im Vakuum.

Ausbeute: 4,8 g (61 % der Theorie) gelbliches Pulver.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 7,82 (dd, 1H); 7,61 (t mit Feinaufspaltung, 1H); 7,44 (dd, 1H); 7,14 (t mit Feinaufspaltung, 1H); 3,58 (m, 4H); 3,38 (s, 3H); 3,12 (s, 9H); 2,76 ppm (s, 3H).

**Stufe 10.4: Herstellung von 2-[(2-Aminophenyl)(methyl)amino]-
N,N,N-trimethylethan-aminium-methylsulfat**

4,5 g (12,9 mmol) der Verbindung aus Stufe 10.3 werden in 80 ml Wasser gelöst und an 0,3 g Pd/C (10%ig) 2 Stunden lang bei 9 bar Wasserstoffdruck hydriert. Anschließend filtriert man den Katalysator ab und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Man erhält 4,1 g (99 % der Theorie) eines violettstichigen Öls.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 7,00 (dd, 1H); 6,82 (t mit Feinaufspaltung, 1H); 6,70 (dd, 1H); 6,56 (t mit Feinaufspaltung, 1H); 4,83 (s, 2H); 3,44 (t, 2H); 3,39 (s, 3H); 3,26 (t, 2H); 3,09 (s, 9H); 2,57 ppm (s, 3H).

**Stufe 10.5: Herstellung von 2-[[2-[(2-Hydroxy-1-naphthalenyl)-
diazenyl]phenyl]-(methyl)amino]-N,N,N-trimethylethan-
aminium-methylsulfat**

1,4 g (4,4 mmol) der Stufe 10.4 werden in 20 ml Wasser und 1,5 g Salzsäure (32%ig) gelöst, im Eisbad gekühlt und innerhalb von 10 Minuten mit 0,3 g (4,4 mmol) Natriumnitrit in 2 ml Wasser versetzt. Man rührt noch 30 Minuten weiter und gibt die Lösung anschließend zu einer Lösung aus 0,63 g (4,4 mmol) 2-Naphthol in 10 ml Isopropanol. Der pH-Wert wird durch Zugabe von gesättigter Natriumcarbonatlösung auf 8 bis 9 eingestellt, wobei Kupplung eintritt und eine braune Lösung erhalten wird. Nach 1 Stunde dampft man zur Trockene ein und versetzt zur Isolierung des reinen Farbstoffs den Rückstand mit 80 ml Methanol. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur werden die anorganischen

Salze abfiltriert. Man engt das Filtrat auf ca. 20 % seines ursprünglichen Volumens ein und versetzt dann zur Kristallisation mit 30 ml Isopropanol. Nach Kühlen im Eisbad, Filtrieren und Trocknen im Vakuum bei 40 °C erhält man 1,6 g (67 % der Theorie) rotbraunes Produkt.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 8,48 (d, 1H); 8,10 (d mit Feinaufspaltung, 1H); 7,93 (d, 1H); 7,74 (d, 1H); 7,60 (t mit Feinaufspaltung, 1H); 7,46 (m, 2H); 7,35 (m, 2H); 6,78 (d, 1H); 3,55 (m, 4H); 3,38 (s, 3H); 3,14 (s, 9H); 2,78 ppm (s, 3H).

Beispiel 11: Herstellung von 2-[[2-[(4-Hydroxy-1-naphthalenyl)-diazenyl]-phenyl](methyl)amino]-N,N,N-trimethylethanaminium-methylsulfat

Man verfährt wie in Synthesebeispiel 9, Stufe 9.4 beschrieben, wobei anstatt des 2-Naphthols 0,63 g (4,4 mmol) 1-Naphthol verwendet werden.

Ausbeute: 1,2 g (57 % der Theorie) rotbraunes Produkt

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 8,71 (d, 1H); 8,13 (d, 1H); 7,89 (d, 1H); 7,58 (dd, 1H); 7,43 (t mit Feinaufspaltung, 1H); 7,22 (t, 1H); 7,12 (m, 2H); 7,01 (t mit Feinaufspaltung, 1H); 6,30 (d, 1H); 3,64 (m, 4H); 3,35 (s, 3H); 3,03 (s, 9H); 2,97 ppm (s, 3H).

Beispiel 12: Herstellung von 2-[(5-[(2-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]-2-pyridinyl)oxy]-N,N,N-trimethylethanaminium-chlorid

Stufe 12.1: Herstellung von N,N-Dimethyl-2-[(5-nitro-2-pyridinyl)oxy]-ethanamin

Man läßt die Mischung aus 7,93 g (50 mmol) 2-Chlor-5-nitro-pyridin, 4,9 g (55 mmol) 2,2-Dimethylamino-ethanol und 4 g (29 mmol) Kaliumcarbonat

in 50 ml Dimethylformamid 3 Tage bei gelegentlichem Umschütteln bei Raumtemperatur stehen. Anschließend gießt man den Ansatz auf 200 ml Wasser und extrahiert dreimal mit je 30 ml Essigester. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Verdampfen des Lösungsmittels bleibt ein gelbliches Öl zurück.

Ausbeute: 4,9 g (46 % der Theorie)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ = 9,07 (d, 1H); 8,46 (dd, 1H); 7,04 (d, 1H); 4,48 (t, 2H); 2,64 (t, 2H); 2,20 ppm (s, 6H).

Stufe 12.2: Herstellung von N,N,N-Trimethyl-2-[(5-nitro-2-pyridinyl)-oxy]ethanaminium-methylsulfat

4,4 g (21 mmol) der Verbindung aus Stufe 12.1 werden in 50 ml Essigester gelöst und unter Rühren innerhalb von 5 Minuten mit 2,65 g (21 mmol) Dimethylsulfat versetzt. Unter leichter Exothermie bildet sich ein Niederschlag. Man rührt noch 1 Stunde lang weiter und saugt sodann ab. Nachwaschen mit Essigester und Trocknen bei 40 °C im Vakuum ergeben 6,5 g (92 % der Theorie) farblose Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ = 9,13 (d, 1H); 8,56 (dd, 1H); 7,12 (d, 1H); 4,86 (m, 2H); 3,84 (m, 2H); 3,37 (s, 3H); 3,18 ppm (s, 9H).

Stufe 12.3: Herstellung von 2-[(5-amino-2-pyridinyl)oxy]-N,N,N-trimethylethan-aminium-methylsulfat

4,0 g (12 mmol) der Verbindung aus Stufe 12.2 werden in 80 ml Wasser an 0,4 g Pd/C (10%ig) bei 9 bar Wasserstoffdruck hydriert. Nach 3 Stunden wird vom Katalysator abfiltriert und das Wasser am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 3,6 g (98,5 % der Theorie) violettstichiges Öl

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ = 7,52 (d, 1H); 7,05 (dd, 1H); 6,61 (d, 1H); 4,87 (s, 2H); 4,56 (m, 2H); 3,71 (m, 2H); 3,38 (s, 3H); 3,15 ppm (s, 9H).

Stufe 12.4: Herstellung von 2-({5-[(2-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]-2-pyridinyl}oxy)-N,N,N-trimethylethanaminium-chlorid

1,81 g (5,9 mmol) der Verbindung aus Stufe 12.3 werden in 30 ml Wasser und 2,4 g Salzsäure (32%ig) gelöst und im Eisbad bei 0 bis 5 °C tropfenweise mit einer Lösung aus 0,41 g (6 mmol) Natriumnitrit versetzt. Man läßt noch 30 Minuten im Eisbad rühren und zersetzt dann den Nitritüberschuß durch Zugabe von Sulfaminsäure. Die erhaltene Diazoniumsalzlösung gibt man zu einer Lösung von 0,87 g (6 mmol) 2-Naphthol in 10 ml Isopropanol und stellt zur Kupplung den pH-Wert durch Zugabe von gesättigter Natriumcarbonatlösung auf 8 bis 9 ein. Man läßt noch 1 Stunde auskuppeln, neutralisiert mit 2normaler Salzsäure und saugt den Niederschlag ab. Nach dem Abpressen des Filterkuchens und Trocknen im Vakuum bei 40 °C erhält man 1,7 g (74 % der Theorie) leuchtend oranges Produkt.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 14,55 (s breit, 1H); 8,91 (d, 1H); 8,75 (d, 1H); 8,47 (dd, 1H); 8,03 (d, 1H); 7,90 (d, 1H); 7,65 (t, 1H); 7,50 (t, 1H); 7,16 (d, 1H); 7,11 (d, 1H); 4,85 (m unstrukturiert, 2H); 3,86 (m, 2H); 3,22 ppm (s, 9H).

Beispiel 13: Haarfärbemittel

Es wird eine Farbmasse der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

| | |
|------------|---------------------------|
| 4,0 g | Decylglucosid |
| 5,0 g | Ethanol |
| 0,0025 mol | Farbstoff gemäß Tabelle 1 |
| ad 100,0 g | Wasser, demineralisiert |

Der pH-Wert des Färbemittels wird mit Phosphorsäure oder Natronlauge auf 7 eingestellt. Anschließend wird das Mittel auf gebleichtes Haar aufgetragen und nach einer Einwirkzeit von 20 Minuten bei 40 °C mit Wasser ausgespült. Nach der Trocknung erhält man die in Tabelle 1 angegebenen Färbungen.

Tabelle 1:

| Farbstoff gemäß | L* | a* | b* | Farbe |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|----------------------|
| Beispiel 1 | 44,35 | 54,77 | 45,12 | leuchtend orange-rot |
| Beispiel 2 | 35,43 | 33,64 | 29,64 | rotbraun |
| Beispiel 3 | 46,65 | 48,57 | 39,20 | leuchtend orange-rot |
| Beispiel 4 | 48,71 | 31,52 | 58,47 | leuchtend orange |
| Beispiel 5 | 51,65 | 49,73 | 43,40 | leuchtend orange-rot |
| Beispiel 6 | 71,61 | 16,62 | 65,84 | goldgelb |
| Beispiel 7 | 53,06 | 46,77 | 45,80 | orange-rot |
| Beispiel 8 | 47,04 | 42,75 | 9,70 | rotviolett |
| Beispiel 9 | 34,48 | 21,39 | 16,72 | braun |
| Beispiel 10 | 33,04 | 22,09 | 16,34 | bordeauxrot |
| Beispiel 11 | 35,60 | 10,28 | 21,48 | kastanienbraun |
| Beispiel 12 | 55,27 | 47,39 | 63,62 | brillantorange |

Beispiele 14 bis 18: Haarfärbemittel

Es wird eine Farbmasse der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

| | |
|---------|---|
| 10,00 g | Ethanol |
| 1,00 g | Hydroxyethylcellulose |
| 0,29 g | Farbstoff gemäß Beispiel 1 |
| X g | direktziehende Farbstoffe gemäß Tabelle 2 |

ad 100,00 g Wasser, demineralisiert

Das Färbemittel wird auf gebleichtes Haar aufgetragen und nach einer Einwirkzeit von 20 Minuten bei 40 °C mit Wasser ausgespült.

Anschließend wird das Haar getrocknet.

Tabelle 2:

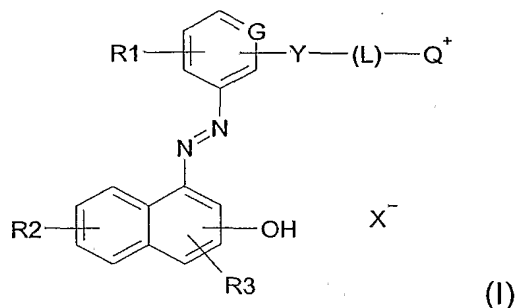
| Beispiel Nr. | direktziehende Farbstoffe | Farbe |
|--------------|---|------------------|
| 14 | 0,25 g Basic Yellow 57 | leuchtend orange |
| 15 | 0,18 g Basic Red 76 | orange |
| 16 | 0,35 g Basic Brown 17 | rotbraun |
| 17 | 0,42 g Basic Blue 99 | auberginefarben |
| 18 | 0,23 g Basic Yellow 57 0,31 g Basic Brown 17 0,28 g Basic Blue 99 | anthrazit |

Die angegebenen L*a*b*-Farbmesswerte wurden mit einem Farbmessgerät der Firma Minolta, Typ Chromameter II, ermittelt. Hierbei steht der L*-Wert für die Helligkeit (das heißt je geringer der L*-Wert ist, umso größer ist die Farbintensität), während der a*-Wert ein Maß für den Rotanteil ist (das heißt je größer der a*-Wert ist, umso größer ist der Rotanteil), und der b*-Wert ein Maß für den Blauanteil der Farbe ist (das heißt je negativer der b*-Wert ist, umso größer ist der Blauanteil).

Alle Prozentangaben stellen –soweit nicht anders angegeben– Gewichtsprozente dar.

Patentansprüche

1. Kationische Naphthyldiazofarbstoffe der allgemeinen Formel (I),



worin

R1 ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine geradkettige oder verzweigte (C1-C4)-Alkylgruppe, eine geradkettige oder verzweigte (C1-C4)-Alkoxygruppe, eine Phenylgruppe oder eine (C2-C4)-Hydroxyalkylgruppe darstellt;

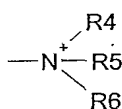
R2 und **R3** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Hydroxygruppe, eine Aminogruppe, eine Acetylaminogruppe, eine (C1-C6)-Alkoxygruppe, eine (C2-C4)-Hydroxyalkoxygruppe, eine (C3-C6)-Di- oder Polyhydroxyalkoxygruppe, eine -COOR-Gruppe, eine -NRR'-Gruppe oder eine -CONRR'-Gruppe darstellen, wobei **R** und **R'** gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine geradkettige oder verzweigte (C1-C6)-Alkylgruppe oder eine Hydroxyethylgruppe darstellen, beziehungsweise **R** und **R'** gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Heterozyklus mit mindestens vier Ringgliedern bilden, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthalten kann, wobei **R** und **R'** sowie der zuvor beschriebene Heterozyklus mit einer Alkylgruppe, einer Alkoxygruppe, einer Hydroxyalkylgruppe oder einer Aminoalkylgruppe substituiert sein können;

G ein Stickstoffatom oder eine Methingruppe (CH) darstellt;

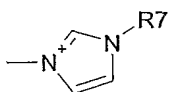
Y ein Sauerstoffatom oder eine N-(C1-C4)-Alkylgruppe darstellt;

L eine Brückengruppe darstellt und für eine geradkettige oder verzweigte (C1-C14)-Alkylengruppe, die gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochen sein kann, steht, wobei die Brückengruppe gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxygruppen, Monohydroxy-(C2-C6)-alkylgruppen, Polyhydroxy-(C2-C6)-alkylgruppen oder (C1-C6)-Alkoxygruppen substituiert ist;

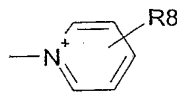
Q⁺ steht für eine gesättigte kationische Gruppe der Formel (II) oder eine ungesättigte kationische Gruppe der Formeln (III) bis (V),



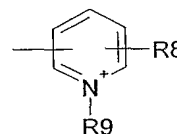
(II)



(III)



(IV)



(V)

in denen

R4 bis **R6** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte (C1-C6)-Alkylgruppe, eine (C2-C4)-Hydroxyalkylgruppe, eine (C3-C6)-Dihydroxyalkylgruppe, eine (C3-C6)-Polyhydroxyalkylgruppe oder eine (C1-C6)-Alkoxy-(C1-C4)-alkylgruppe darstellen, wobei zwei der Gruppen **R4** bis **R6** zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Heterozyklus bilden, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome wie ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder ein Stickstoffatom unterbrochen sein kann und gegebenenfalls weitere Substituenten, wie beispielsweise ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine Aminogruppe, eine geradkettige oder verzweigte (C1-C6)-Alkylgruppe, eine (C1-C6)-Alkoxygruppe, eine (C1-C6)-Alkoxy-(C1-C4)-alkylgruppe oder eine Hydroxyethylgruppe aufweisen kann;

R7 eine geradkettige oder verzweigte (C1-C8)-Alkylgruppe, eine Allylgruppe, eine Vinylgruppe, eine Hydroxyethylgruppe oder eine Benzylgruppe darstellt;

R8 ein Wasserstoffatom, eine geradkettige oder verzweigte (C1-C9)-Alkylgruppe, eine Aminogruppe, eine Di-(C1-C6)-alkylaminogruppe oder eine Pyrrolidinogruppe darstellt;

R9 eine geradkettige oder verzweigte (C1-C8)-Alkylgruppe, eine Allylgruppe, eine Vinylgruppe, eine Hydroxyethylgruppe, eine Dihydroxypropylgruppe oder eine Benzylgruppe darstellt; und **X⁻** für ein Anion steht.

2. Farbstoffe der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

R1 ein Wasserstoffatom, ein Chloratom oder eine Methylgruppe darstellt,

R2 und **R3** gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Hydroxygruppe, eine Methoxygruppe, eine -NRR'-Gruppe oder eine -CONRR'-Gruppe darstellen, wobei **R** und **R'** gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder eine Hydroxyethylgruppe darstellen, oder aber **R** und **R'** gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Heterozyklus mit fünf oder sechs Ringgliedern bilden;

G für ein Stickstoffatom oder eine Methingruppe (CH) steht;

Y gleich Sauerstoff oder einer N-Methylgruppe ist;

L für eine geradkettige (C2-C4)-Brückengruppe steht;

Q⁺ eine gesättigte kationische Gruppe der Formel (II) oder eine ungesättigte kationische Gruppe der Formel (III) bis (V) darstellt, wobei die Restgruppen **R4** bis **R6** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander eine geradkettige (C1-C3)-Alkylgruppe, eine Hydroxyethylgruppe oder eine Methoxyethylgruppe darstellen, oder aber

zwei der Gruppen R4 bis R6 gemeinsam mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind einen fünfgliedrigen oder sechsgliedrigen Heterozyklus bilden;

R7 eine Methylgruppe oder eine Hydroxyethylgruppe darstellt;

R8 ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine Dimethylaminogruppe oder eine Pyrrolidinogruppe darstellt;

R9 gleich einer Methylgruppe, einer Ethylgruppe oder einer Hydroxyethylgruppe ist und

X⁻ gleich einem Chloridanion, einem Bromidanion oder einem Methylsulfatanion ist.

3. Farbstoffe der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausgewählt sind aus 2-{2-[(2-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]phenoxy}-N,N,N-trimethyl-ethanaminium-methylsulfat, 2-{2-[(4-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]phenoxy}-N,N,N-trimethyl-ethanaminium-chlorid, 2-(2-{2-[(2-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]phenoxy}-ethyl)-1-methylpyridinium-methylsulfat, 2-{2-[(2,7-Dihydroxy-1-naphthyl)diazenyl]phenoxy}-N,N,N-trimethyl-ethanaminium-chlorid, 4-(2-{2-[(2-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]phenoxy}ethyl)-4-methylmorpholin-4-ium-chlorid, 2-[(2-{2-[(2-Hydroxy-7-(methyloxy)-1-naphthalenyl]diazenyl]phenyl}oxy)-N,N,N-trimethylethanaminium-chlorid, 2-[(4-{2-[(2-Hydroxy-1-naphthalenyl)diazenyl]phenyl}-(methyl)amino)-N,N,N-trimethylethanaminium-methylsulfat, 2-[(2-{2-[(2-Hydroxy-1-naphthalenyl)diazenyl]-phenyl}(methyl)amino)-N,N,N-trimethylethanaminium-methylsulfat, 2-[(2-{2-[(4-Hydroxy-1-naphthalenyl)diazenyl]-phenyl}(methyl)amino)-N,N,N-trimethylethanaminium-methylsulfat, 2-[(5-{2-[(2-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]-2-pyridinyl}oxy)-N,N,N-trimethylethanaminium-chlorid, 2-[(3-{2-[(2-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]-2-pyridinyl}oxy)-N,N,N-trimethyl-ethanaminium-chlorid, 2-[(3-{2-[(4-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]-2-

pyridinyl}oxy)-N,N,N-trimethylethanaminium-chlorid, 2-{3-[(2-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]phenoxy}-N,N,N-trimethylethanaminium-chlorid, 3-(2-{2-[(2-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]phenoxy}ethyl)-1-methyl-1H-imidazol-3-ium chlorid, 2-({2-[(2,4-Dihydroxy-1-naphthalenyl)-diazenyl]-phenyl}oxy)-N,N,N-trimethylethanaminium-chlorid und 2-[[2-({2-Hydroxy-3-[(phenylamino)-carbonyl]-1-naphthalenyl}diazenyl)phenyl]oxy]-N,N,N-trimethyl-ethanaminium-chlorid.

4. Mittel zur Färbung von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen Farbstoff der Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 3 enthält.
5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es den Farbstoff der Formel (I) in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent enthält.
6. Mittel nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass es neben den Farbstoffen der Formel (I) weitere Farbstoffe enthält.
7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der weitere Farbstoff ausgewählt ist aus 3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzen-aminiumchlorid, 3-[(3-Methyl-5-hydroxy-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo]-trimethylammonio-benzol-chlorid, 8-[(4-Aminophenyl)azo]-7-hydroxy-N,N,N-trimethyl-2-naphthalinaminium-chlorid, 8-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-hydroxy-N,N,N-trimethyl-2-naphthalin-aminium-chlorid, 8-[(4-Amino-2-nitrophenyl)-azo]-7-hydroxy-N,N,N-trimethyl-2-naphthalinaminium-chlorid, 7-Hydroxy-N,N,N-trimethyl-8-[[2-(methyloxy)phenyl]-azo]-2-naphthalinaminium-chlorid, 3-((4-Amino-6-bromo-5,8-dihydro-1-hydroxy-8-imino-5-oxo-2-naphthalenyl)amino)-N,N,N-

trimethyl-benzolamoniumchlorid und N,N-Dimethyl-3-[[4-(methyldamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]-amino}-N-propyl-1-propanaminium-bromid.

8. Mittel nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass es die weiteren Farbstoffe in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 15 Gewichtsprozent enthält.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein natürliches oder synthetisches Polymer beziehungsweise modifiziertes Polymer natürlichen Ursprungs enthält und in Form eines Tönungsfestigers oder Farbfestigers vorliegt.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/014189

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09B31/02 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09B A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | WO 03/022233 A (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT; GOETTEL, OTTO; BRAUN, HANS-JUERGEN) 20 March 2003 (2003-03-20) claims ----- | 1-10 |
| A | WO 00/42980 A (L'OREAL; VANDENBOSSCHE, JEAN-JACQUES; LAGRANGE, ALAIN) 27 July 2000 (2000-07-27) examples ----- | 1-10 |
| A | EP 0 159 549 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 30 October 1985 (1985-10-30) tables ----- | 1-10 |
| A | GB 1 299 080 A (STERLING DRUG INC.) 6 December 1972 (1972-12-06) examples 4,15,62 ----- | 1-10 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 April 2005

Date of mailing of the international search report

19/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fazzi, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/014189

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 03022233 | A | 20-03-2003 | DE 10144881 A1 | 27-03-2003 |
| | | | WO 03022233 A1 | 20-03-2003 |
| WO 0042980 | A | 27-07-2000 | FR 2788690 A1 | 28-07-2000 |
| | | | AU 3053400 A | 07-08-2000 |
| | | | CA 2323709 A1 | 27-07-2000 |
| | | | EP 1066021 A1 | 10-01-2001 |
| | | | WO 0042980 A1 | 27-07-2000 |
| | | | JP 2002535263 T | 22-10-2002 |
| | | | US 6475247 B1 | 05-11-2002 |
| EP 0159549 | A | 30-10-1985 | DE 3413022 A1 | 17-10-1985 |
| | | | DE 3560315 D1 | 13-08-1987 |
| | | | EP 0159549 A1 | 30-10-1985 |
| | | | JP 60229954 A | 15-11-1985 |
| | | | US 4652632 A | 24-03-1987 |
| GB 1299080 | A | 06-12-1972 | CA 925854 A1 | 08-05-1973 |
| | | | CA 940121 A2 | 15-01-1974 |
| | | | US 3839426 A | 01-10-1974 |
| | | | US 3996282 A | 07-12-1976 |
| | | | US 4065500 A | 27-12-1977 |
| | | | US 4146558 A | 27-03-1979 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014189

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C09B31/02 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C09B A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | WO 03/022233 A (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT; GOETTEL, OTTO; BRAUN, HANS-JUERGEN) 20. März 2003 (2003-03-20) Ansprüche | 1-10 |
| A | WO 00/42980 A (L'OREAL; VANDENBOSSCHE, JEAN-JACQUES; LAGRANGE, ALAIN) 27. Juli 2000 (2000-07-27) Beispiele | 1-10 |
| A | EP 0 159 549 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 30. Oktober 1985 (1985-10-30) Tabellen | 1-10 |
| A | GB 1 299 080 A (STERLING DRUG INC.) 6. Dezember 1972 (1972-12-06) Beispiele 4,15,62 | 1-10 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. April 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fazzi, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014189

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|--------------|-------------------------------|
| WO 03022233 | A | 20-03-2003 | DE | 10144881 A1 | 27-03-2003 |
| | | | WO | 03022233 A1 | 20-03-2003 |
| WO 0042980 | A | 27-07-2000 | FR | 2788690 A1 | 28-07-2000 |
| | | | AU | 3053400 A | 07-08-2000 |
| | | | CA | 2323709 A1 | 27-07-2000 |
| | | | EP | 1066021 A1 | 10-01-2001 |
| | | | WO | 0042980 A1 | 27-07-2000 |
| | | | JP | 2002535263 T | 22-10-2002 |
| | | | US | 6475247 B1 | 05-11-2002 |
| EP 0159549 | A | 30-10-1985 | DE | 3413022 A1 | 17-10-1985 |
| | | | DE | 3560315 D1 | 13-08-1987 |
| | | | EP | 0159549 A1 | 30-10-1985 |
| | | | JP | 60229954 A | 15-11-1985 |
| | | | US | 4652632 A | 24-03-1987 |
| GB 1299080 | A | 06-12-1972 | CA | 925854 A1 | 08-05-1973 |
| | | | CA | 940121 A2 | 15-01-1974 |
| | | | US | 3839426 A | 01-10-1974 |
| | | | US | 3996282 A | 07-12-1976 |
| | | | US | 4065500 A | 27-12-1977 |
| | | | US | 4146558 A | 27-03-1979 |